

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-226803

⑬ Int. Cl.

A 01 N 43/653
25/04

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

H-7215-4H
7215-4H

⑭ 公開 平成1年(1989)9月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 易水分散性顆粒状農薬製剤

⑯ 特 願 昭63-54038

⑰ 出 願 昭63(1988)3月8日

⑱ 発 明 者 今 井 正 芳 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 大 塚 正 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 田 上 学 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

易水分散性顆粒状農薬製剤

2. 特許請求の範囲

- (1) 1-(2,4-ジクロロフェニル)-4,4-ジメチル-2-(1,2,4-トリアゾール-1-イル)-1-ペンテン-3-オールと、不飽和カルボン酸またはその誘導体を必須構成単量体とする水溶性または水分散性重合体とを必須成分として含有する水性懸濁液を、噴霧乾燥してなることを特徴とする易水分散性顆粒状農薬製剤。

- (2) 必須成分として、さらに無機酸のアルカリ金属塩および低級脂肪酸のアルカリ金属塩から選ばれた1種または2種以上を含有する水性懸濁液を用いる特許請求の範囲第1項記載の易水分散性顆粒状農薬製剤。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、1-(2,4-ジクロロフェニル)

-4,4-ジメチル-2-(1,2,4-トリアゾール-1-イル)-1-ペンテン-3-オール(以下、化合物Aと記す)を有効成分とする易水分散性顆粒状農薬製剤に関するものである。

<従来の技術および発明が解決しようとする課題>

従来、水で希釈して散布する農薬製剤としては、乳剤、水和剤等があるが、乳剤は多量の有機溶媒を担体とするため、引火性、臭気、毒性、刺激性等の問題がある。また、水和剤は無機鉱物質を担体とした微粉状の製剤であるために、製剤する時や使用にあたって散布液を調整する際、微粉末の飛散や薬剤の計量に手間どる等の問題がある。

そこで、水和剤を造粒して粒状とする試みがなされている。しかしながら、水和剤を造粒した場合、水で希釈した時に分散しない、分散に非常に時間がかかる、また、分散液の安定性が悪い等々の問題がある。

一方、有効成分としてプロシミドン(N-

(8,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシミド)を用いて、水溶性高分子を分散剤とした水性懸濁液を噴霧乾燥することによる、水分散性の良好な顆粒状製剤(特開昭60-64904)^{3,4}が提示されている。しかしながら、該方法は、高温熱風により乾燥させるために、有効成分の融点が十分に高くない場合には、噴霧乾燥時の熔融または焼結等により水分散性および分散安定性が悪くなり、この問題を防ぐために噴霧乾燥温度を低くして、生産性を大幅に下げる必要がある等の問題がある。

化合物Aは、E, Rの2種の幾何異性体およびそれぞれにR, Sの2種の光学異性体を含み、特に、そのER異性体はうどんこ病、赤さび病、赤かび病、黒星病、赤星病および灰星病等の幅広い植物病害の防除に、高い効果を有することが認められているが、融点が、異性体の構成比によって120~150℃の幅をもつために、通常、水和剤等によく使用される分散剤、たと

えば分散安定性を損ねることなく、水和性もよくなることを見出し、本発明を完成した。

本発明に用いられるカルボン酸系重合体とは、たとえばアクリル酸、メタアクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸およびこれらの誘導体(たとえばこれらのアルキルエステル等)の重合体、またはこれらの相互共重合体、さらに上記の不飽和カルボン酸類とこれらと共重合可能な、たとえばスチレン、イソブチレン、酢酸ビニル等との共重合体、およびこれらのアルカリ金属塩あるいはそれらの混合物があげられる。さらに具体的には、マレイン酸とスチレンとの共重合体、マレイン酸とイソブチレンとの共重合体、マレイン酸とアクリル酸との共重合体、アクリル酸メチルと酢酸ビニルとの共重合体のケン化物など、およびこれらのアルカリ金属塩あるいはそれらの混合物があげられる。これらの重合体の重合度や単量体成分の割合は、とくに制約はないが、重合体は水溶性または水分散性であることが必

えばリグニンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等を用いて、加熱噴霧乾燥により得られた化合物Aの製剤においては、分散性が非常に悪い、または全く分散しない等の問題がある。

<課題を解決するための手段>

そこで、本発明者らは、融点が十分に高くない化合物Aの水溶性懸濁液を噴霧乾燥する方法において、生産性を低下させることなく、水中への分散性がよく、かつ分散安定性の良好な顆粒状製剤を得るべく鋭意検討を重ねた結果、不飽和カルボン酸またはその誘導体を必須構成単量体成分とする水溶性または水分散性重合体(以下、カルボン酸系重合体と称する。)を分散剤として用いたとき、上記問題が解決されることを見出した。そして、さらに上記の水溶性または水分散性重合体に加えて無機酸のアルカリ金属塩および低級脂肪酸のアルカリ金属塩(以下、単に塩と称する。)から選ばれた1種または2種以上を用いることにより、水中への分散性お

要である。さらに、必要に応じて、リグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸誘導体やキシレンスルホン酸誘導体のホルマリン縮合物またはその塩等の分散剤を添加してもよく、またアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩およびこれらのエチレンオキサイド付加物、ジアルキルスルホサクシネートの塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の界面活性剤を分散補助剤として添加してもよい。

また、本発明に用いられる塩とは、たとえば硫酸、塩酸、リン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のアルカリ金属塩から選ばれた1種または2種以上の混合物である。

さらに、必要に応じて、蔗糖、ブドウ糖、乳糖等の糖類、タルク、ベントナイト、カオリン、酸性白土等の微粉末無機鉱物質を増量剤として添加してもよい。

有効成分である化合物Aは、4種の異性体を有するが、これらの異性体の単独、またはこれらの任意の混合物でもよい。また、そのほかの

固体の農薬を有効成分として混合して用いてもよい。

本発明の製剤は、塩を含まない場合は、重量比で、化合物A（または化合物Aと他の固体の農薬）を10～90%、好ましくは50～85%、カルボン酸系重合体を3～90%、好ましくは5～80%含み、必要に応じて、その他の分散剤、分散補助剤、増量剤等を適量含む。また、塩を含む場合は、重量比で、化合物A（または化合物Aと他の固体の農薬）を10～85%、好ましくは50～85%、カルボン酸系重合体を3～70%、好ましくは5～30%、塩を1～20%、好ましくは3～10%含み、必要に応じて、その他の分散剤、分散補助剤、増量剤等を適量含む。

本発明の製剤は、化合物Aを、必要に応じて、その他の分散剤、分散補助剤、増量剤、その他の固体の農薬とともに、ジェットミル、ハンマーミル、ピンミル等の乾式粉碎機で微粉末とし、これをカルボン酸系重合体および塩を含む場合

きる。噴霧機としては、たとえば加圧ノズル、回転円盤または二流体ノズルが代表的で、目的に応じていずれの噴霧機も適用できる。

<実施例>

以下に実施例、比較例および試験例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、もちろん本発明はこれらの例に限定されるものではない。

なお、部は重量部をあらわす。

実施例1

化合物A（異性体比E/Z：97/8、R/S：98/2）85部を、ジェットミルで粉碎して平均粒径7 μ mの微粉とした後、これを無水マレイン酸とアクリル酸との共重合体のナトリウム塩5部およびリグニンスルホン酸ナトリウム10部を溶解した水200部に加え、高速攪拌機で分散して水性懸濁液を得た。ついでノズルオリフィス径1.0mmの一流体圧力噴霧ノズル装着の熱風並流式噴霧乾燥機（搭径：2.0m、搭高：4.5m）を用い、乾燥熱風入口温度160℃、噴霧圧10kg/cm²で、上記水性懸濁液を噴霧

は、塩をも含む水溶液中に分散して水性懸濁液とするか、またはカルボン酸系重合体および必要に応じてその他の分散剤、分散補助剤を含む水溶液に化合物Aを、必要に応じて、その他の固体の農薬、増量剤とともに加え、アトライダー、サンドグラインダー、ダイノミル等の湿式粉碎機で粉碎し、さらに塩を加える場合は、塩を加えて水性懸濁液とし、これを噴霧乾燥機で噴霧乾燥して得ることができる。

水性懸濁液中の有効成分の粒子径は、平均粒子径で20 μ m以下、好ましくは10 μ m以下である。

本発明の噴霧乾燥に用いる噴霧乾燥機は、向流または並流の加熱気流中に液状材料を噴霧して、液滴と気流との間の熱と物質の移動によって顆粒状の乾燥粒子を得る装置で、かかる機能を有する装置であれば型式に限定されずいずれの装置も用いることができる。具体的には、たとえば水平並流型、垂直下降並流型、垂直上昇向流型または混合流型等の噴霧乾燥器が適用で

乾燥して、化合物Aを85%含む顆粒状製剤を得た。この製剤は、82～200メッシュの顆粒が90%であった。

実施例2

実施例1において、無水マレイン酸とアクリル酸との共重合体のナトリウム塩5部およびリグニンスルホン酸ナトリウム10部の代りに、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩5部、リグニンスルホン酸ナトリウム7部および酢酸ナトリウム8部を用いて、実施例1と全く同様の操作により、化合物Aを85%含む顆粒状製剤を得た。この製剤は、82～200メッシュの顆粒が88%であった。

実施例8

化合物A（異性体比E/Z：98/2、R/S：50/50）10部を、リグニンスルホン酸ナトリウム10部を溶解した水50部に加え、1mmφガラスビーズ70部を用いてサンドグラインダーで2時間湿式粉碎した。化合物Aの平均粒径は1.8 μ mであった。ついで60メッシュ

金網でガラスビーズを分別して、さらに水100部、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩80部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部および勝光山クレー48部を加え、実施例1と同様に噴霧乾燥して、化合物Aの10%顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が93%であった。

実施例4

化合物A(異性体比E/Z:98/2、R/S:50/50)10部を、リグニンスルホン酸ナトリウム10部を溶解した水50部に加え、1mmφガラスビーズ70部を用いてサンドグラインダーで2時間湿式粉碎した。化合物Aの平均粒径は2.2μmであった。ついで60メッシュ金網でガラスビーズを分別して、さらに水100部、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩80部、酢酸ナトリウム20部および勝光山クレー30部を加え、実施例1と同様に噴霧乾燥して、化合物Aの10%顆粒

水200部に加え、1mmφガラスビーズ800部を用いてサンドグラインダーで2時間湿式粉碎した。化合物Aの平均粒径は2.8μmであった。ついで60メッシュ金網でガラスビーズを分別し、硫酸ナトリウム10部を加えて水性懸濁液とし、実施例1と同様に噴霧乾燥して、化合物Aの70%顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が92%であった。

実施例7

化合物A(異性体比E/Z:96/4、R/S:84/16)50部を、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩5部およびリグニンスルホン酸ナトリウム45部を溶解した水250部に加え、実施例5と同様に湿式粉碎および噴霧乾燥して、化合物Aの50%顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が92%であった。

実施例8

化合物A(異性体比E/Z:96/4、R/S:84/16)70部を、アクリル酸メチルと

状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が90%であった。

実施例5

化合物A(異性体比E/Z:81/19、R/S:50/50)75部を、アクリル酸とメタアクリル酸との共重合体のナトリウム塩10部およびメチルナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩15部を溶解した水200部に加え、1mmφガラスビーズ800部を用いてサンドグラインダーで2時間湿式粉碎した。化合物Aの平均粒径は1.6μmであった。ついで60メッシュ金網でガラスビーズを分別して、実施例1と同様に噴霧乾燥して、化合物Aの75%顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が89%であった。

実施例6

化合物A(異性体比E/Z:81/19、R/S:50/50)70部を、アクリル酸とメタアクリル酸との共重合体のナトリウム塩10部およびリグニンスルホン酸10部を溶解した

アクリル酸との共重合体のナトリウム塩10部、n-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム15部および塩化カリウム5部を溶解した水250部に加え、実施例5と同様に湿式粉碎および噴霧乾燥して、化合物Aの50%顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が90%であった。

実施例9

化合物A(異性体比E/Z:96/4、R/S:84/16)65部を、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩80部および酢酸ナトリウム5部を溶解した水200部に加え、実施例5と同様に湿式粉碎および噴霧乾燥して、化合物Aの65%顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が91%であった。

実施例10

実施例9において、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩80部および酢酸ナトリウム5部の代りに、無水マレイン

酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩 10部、リグニンスルホン酸ナトリウム 18部およびプロピオン酸ナトリウム 7部を用いて、実施例 9 と全く同様の操作により、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が 91% であった。

実施例 11

化合物 A (異性体比 E/Z : 96/4、R/S : 84/16) 65部を、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩 7部、リグニンスルホン酸ナトリウム 28部、および塩化ナトリウム 5部を溶解した水 200部に加え、実施例 5 と同様に湿式粉碎および噴霧乾燥して、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が 90% であった。

比較例 1

実施例 9 において、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩 80部の代りに、リグニンスルホン酸ナトリウム 80部を

代りに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5部を用いて、全く同様の操作により、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、32~200メッシュの顆粒が 88% であった。

比較例 5

実施例 11 において、塩化ナトリウム 5部の代りに、硫酸アンモニウム 5部を用いて、全く同様の操作により、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が 90% であった。

比較例 6

実施例 11 において、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩 7部の代りに、メチルナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩 7部を用いて、全く同様の操作により、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が 89% であった。

試験例

実施例 1~11 および比較例 1~6 で得られ

用いて、全く同様の操作により、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が 88% であった。

比較例 2

実施例 9 において、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩 80部の代りに、メチルナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩 80部を用いて、全く同様の操作により、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が 89% であった。

比較例 8

実施例 9 において、無水マレイン酸とイソブチレンとの共重合体のナトリウム塩 80部の代りに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 80部を用いて、全く同様の操作により、化合物 A の 65% 顆粒状製剤を得た。この製剤は、82~200メッシュの顆粒が 72% であった。

比較例 4

実施例 11 において、塩化ナトリウム 5部の

た各顆粒状製剤の物性評価結果を表 1 に示す。

① 水中分散性の評価

250 ml の有栓シリンダーに 8 度硬水 200 ml を入れ、これに顆粒状製剤 1 g を静かに投入して、自然分散状態を目視観察すると同時に、2 秒に 1 回シリンダーを転倒して、投入した顆粒状製剤がすべて崩壊分散するまでの転倒回数を測定した。

自然分散性は、下記の基準により判断した。

- 5 全量が完全に崩壊、分散する。
- 4 顆粒は崩壊するが、ごく微量の二次凝集物がみとめられる。
- 3 顆粒は崩壊するが、二次凝集物がかなりみとめられる。
- 2 崩壊しない顆粒が、50% 以下残る。
- 1 崩壊しない顆粒が、50% 以上残る。
- 0 全く崩壊しない。

② 分散安定性の評価 (懸垂率)

顆粒状製剤 0.5 g をビーカーに精秤し、これに 20℃ の 8 度硬水 50 ml を加えて分散させた。

それを250 mlの有栓シリンダーに移し、20℃の3度硬水を加えて250 mlとした。これを15分間静置した後、30回シリンダーを転倒させ、15分間、20℃で静置した。ついで、25 mlのホールピペットを、その先端が液の中央になるようにシリンダーに入れ、検液25 mlを静かに取り、クロロホルムで有効成分を抽出して、ガスクロマトグラフィー法により、有効成分の定盤を行ない、次式により懸垂率を求めた。

$$\text{懸垂率}(\%) = (A \times 10) \div B \times 100$$

A：採取した検液中の有効成分の重量

B：最初の試料中の有効成分の重量

③ 水和性の評価

500 mlのビーカーに8度硬水200 mlを入れ、顆粒状製剤5 gをすばやく投入した。直ちにストップウォッチで時間の測定を開始し、投入した製剤が全量水になじむまでの時間を記録した。

表 1

供試顆粒製剤 （本）	自然分散性	シリンダー 転倒回数	懸垂率(%)	水和性(秒)
実施例1の製剤				
2	5	1	86	—
8	5	2	88	22
4	5	8	91	—
5	5	2	92	15
6	5	2	90	—
7	5	2	98	7
8	5	2	99	—
9	5	2	92	10
10	5	1	98	—
11	5	1	96	8
比較例1の製剤				
2	1	80回以上	82	—
8	1	80回以上	21	—
4	0	分散しない	9	—
5	4	12	88	10分以上
6	8	2	48	18
	1	80回以上	28	20

<発明の効果>

本発明の顆粒状製剤は、水和剤のような微粉末の飛散の問題が少なく、また、高濃度に有効成分を含有し、使用に際しては、水中への分散性にすぐれると共に、良好な分散安定性、さらには水和性をも示す有用な製剤である。